

Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2004

PCT/EP 03/05786  
d. C.E. - 1-4-7

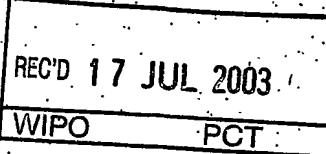
10/518070

#2

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività  
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

N. **MI2002 A 001423**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

20 GIU. 2003

IL DIRIGENTE

*[Signature]*  
**ING. DI CARLO**

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione EUROTECNICA DEVELOPMENT & LICENSING S.P.A.Residenza MILANO

codice

2) Denominazione

Residenza

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome COLETTI Raimondo e altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza ING. BARZANO' & ZANARDO MILANO S.p.A.via BORGONUOVO

n.

città

MILANO

cap

20121(prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl)

gruppo/sottogruppo

~~PROCESSO PER LA SEPARAZIONE DELL'ACQUA PRODOTTA NELLA OSSIDAZIONE CATALITICA DI~~  
~~IDROCARBURI AROMATICI AD ACIDI AROMATICI POLICARBOSSILICI~~

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI

NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

X

cognome nome

1) NOE' SERGIO

3)

2)

4)

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 28Doc. 2) 2 PROV n. tav. 03Doc. 3) 1 RISDoc. 4) 1 RISDoc. 5) 1 RISDoc. 6) 1 RISDoc. 7) 1

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

designazione inventore .....

documenti di priorità con traduzione in italiano .....

autorizzazione o atto di cessione .....

nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

Data

N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale Euro DUECENTONOVANTUNO/80COMPILATO IL 2/7/06

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

CONTINUA SI/NO

NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SI

I MANDATARI (firma per se e per gli altri)

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOMILANOcodice 115115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001423

Reg. A.

L'anno DUEMILADUEVENTISETTEGIUGNOIl(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, data di n. 00

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

RISPETTO

BEST AVAILABLE COPY

NUMERO DOMANDA MI2002A 001423

REG. A

DATA DI DEPOSITO 27/08/2002

NUMERO BREVETTO

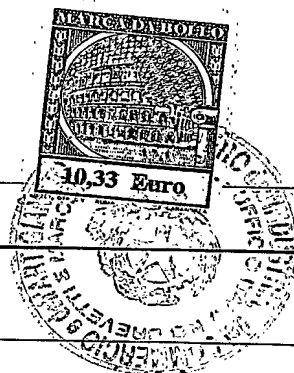
DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

"Processo per la separazione dell'acqua prodotta nella ossidazione catalitica di idrocarburi aromatici ad acidi aromatici policarbossilici".

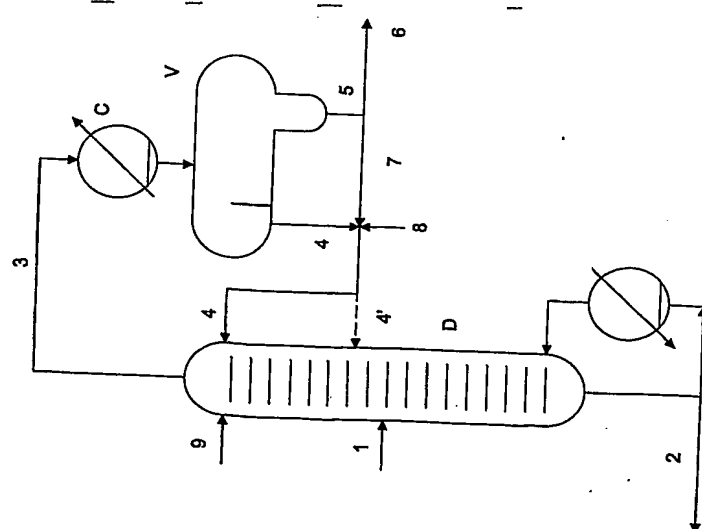
L. RIASSUNTO

Nel procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici per produrre i corrispondenti acidi ed anidridi aromatiche, come l'acido isoftalico, tereftalico e loro omologhi, per ossidazione catalitica in presenza di acido acetico come mezzo di reazione, l'acqua sottoprodotto della reazione di ossidazione viene separata dall'acido acetico da riciclare mediante distillazione azeotropica/estrattiva impiegando come solvente modificatore della loro volatilità relativa lo stesso idrocarburo aromatico alimentato alla reazione di ossidazione.



M. DISEGNO

Fig. 2



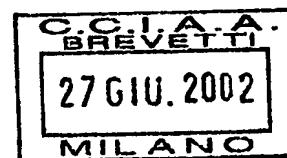
MI 2002 A 0 0 1 4 2 3

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: EUROTECNICA DEVELOPMENT AND LICENSING S.p.A.

di nazionalità: italiana

con sede in: MILANO MI



-----

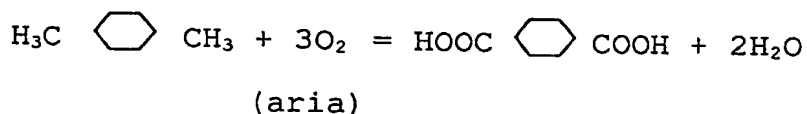
La presente invenzione si riferisce ad un procedimento per produzione di acidi aromatici policarbossilici con particolare riferimento alla fase di separazione dal mezzo di reazione dell'acqua che ne costituisce il sottoprodotto e di recupero del solvente di reazione da riciclare.

Nell'industria petrolchimica gli acidi aromatici policarbossilici costituiscono una classe di composti intermedi di notevole importanza per la produzione di materie plastiche e resine di elevate caratteristiche chimiche e meccaniche, di fibre sintetiche pregiate per articoli tecnici, arredamento e abbigliamento, nonché per la produzione di additivi e di prodotti a comportamento, ad esempio plastificanti, additivi per lubrificanti, coloranti, farmaceutici e cosmetici.

Questa classe di acidi aromatici policarbossilici comprende tra gli altri l'acido tereftalico che viene industrialmente ottenuto per ossidazione del paraxilene, l'acido isoftalico per ossidazione del metaxilene, l'acido ortoftalico per ossidazione

dell'ortoxilene, l'anidride trimellitica per ossidazione dello pseudocumene, e così via per omologhi come mesitilene e durene.

In questi processi, secondo le tecnologie più recenti e commercialmente affermate, la reazione di ossidazione degli idrocarburi aromatici viene generalmente condotta per ossidazione catalitica con l'ossigeno atmosferico, condotta in fase liquida e con catalizzatori omogenei, utilizzando acido acetico come mezzo di reazione. Ad esempio, con riferimento alla produzione dell'acido tereftalico da paraxilene, la reazione si svolge come segue:



Come si rileva agevolmente, per ogni mole di acido tereftalico, che costituisce il prodotto desiderato, si ottengono anche due moli di acqua come sottoprodotto, che devono essere separate e correttamente smaltite, ed invece recuperando a specifica e riciclando alla reazione l'acido acetico che costituisce il mezzo di reazione. Il problema tecnico che si affronta con al presente invenzione è pertanto quello della separazione e dello smaltimento dell'acqua sottoprodotta.

Per meglio illustrare il problema tecnico che si

affronta con il procedimento secondo l'invenzione, nella descrizione qui di seguito si fa riferimento alla reazione di ossidazione del paraxilene per produrre acido tereftalico, che ne rappresenta un caso tipico e commercialmente rilevante, con l'esplicita avvertenza che il procedimento di trattamento del prodotto di reazione per separarne l'acqua e riciclare l'acido acetico può trovare applicazione vantaggiosa anche per le reazioni di ossidazione di diversi idrocarburi aromatici condotte con le stesse modalità, vale a dire condotte in acido acetico liquido come mezzo di reazione. Per rendere evidenti i problemi tecnici affrontati e i vantaggi del procedimento secondo la presente invenzione, nella figura 1 viene illustrato lo schema di processo complessivo per la produzione dell'acido tereftalico da paraxilene che comprende una sezione di reazione, una sezione di ricupero e purificazione del prodotto ed una sezione di trattamento e di ricupero dell'acido acetico separando e scaricando l'acqua prodotta nella reazione.

In linea generale la produzione degli acidi aromatici si basa, come detto, sulla ossidazione dei corrispondenti composti alchilaromatici con ossigeno gassoso, utilizzando l'aria come fonte preferita di ossigeno, in presenza di un catalizzatore omogeneo.

Ad esempio, nella domanda di brevetto WO 98/29378 viene descritto e rivendicato un procedimento di ossidazione di questo tipo con un sistema catalitico operante in fase liquida omogenea.

La reazione di ossidazione decorre verso destra, favorita anche dalla circostanza che l'acido aromatico policarbossilico è in genere scarsamente solubile in acido acetico. L'acido policarbossilico aromatico può pertanto essere agevolmente separato dal mezzo di reazione con i convenzionali mezzi di separazione liquido/solido, come la filtrazione e la centrifugazione. Il calore sviluppato dalla reazione viene smaltito per evaporazione parziale del mezzo di reazione, per l'appunto l'acido acetico acquoso. Questa tecnica è oramai quella di maggior diffusione negli impianti industriali di concezione più recenti, per i suoi intrinseci vantaggi economici ed impiantistici.

È di immediata evidenza la circostanza che l'acqua, il sottoprodotto della reazione che si deve separare e smaltire, è più volatile dell'acido acetico e passa quindi in fase vapore con maggior facilità. Il vapore che si sviluppa dal mezzo di reazione è quindi più ricco in acqua della soluzione di acido acetico nella quale avviene la reazione e dalla quale si libera per evaporazione. Nella pratica industriale



il reattore di ossidazione opera in condizioni di temperatura e di pressione che lo mantengono in condizioni di stazionarietà, mentre l'acqua di reazione viene allontanata dal reattore sotto forma di vapore insieme all'acido acetico corrispondente all'equilibrio termodinamico. La fase gassosa che si sviluppa dal reattore contiene anche la fase incondensabile costituita dall'aria esaurita.

Lo schema a blocchi di figura 1 illustra il processo generale di ossidazione con aria degli idrocarburi alchilaromatici, con riferimento per comodità al caso dell'acido tereftalico.

Nel reattore A sono alimentati rispettivamente il paraxilene con la linea a, l'aria con la linea b ed il catalizzatore di ossidazione con la linea c. Al reattore A ritornano anche l'acido acetico separato dall'acqua prodotta nella reazione con la linea d e le acque madri risultanti dalla separazione dell'acido tereftalico con la linea e.

Le condizioni di reazione variano in funzione del sistema catalitico impiegato e, in genere, si opera a temperature comprese nell'intervallo 115-220°C e a pressioni di 2-25 bar (0.2- 2,5 Mpasca) relativi. Il contenuto di acqua nel mezzo di reazione è mantenuto nell'intervallo di 2-4% in peso rispetto



all'acido acetico.

In linea generale il prodotto della reazione, l'acido tereftalico grezzo, viene estratto in continuo come sospensione al 15-25% in peso dal reattore A con la linea f ed inviato all'unità B di separazione, dalla quale viene ottenuto un pannello di acido tereftalico grezzo da inviare con la linea m agli stadi successivi per la purificazione finale, non indicati in figura. Dall'unità B si recuperano le acque madri, costituite essenzialmente da una soluzione in acido acetico del catalizzatore e dei prodotti intermedi di ossidazione, come acido paratoluico e 4-carbossibenzaldeide, che viene riciclata alla reazione con la linea e.

L'aria esaurita esce dal reattore A con la linea g ed è satura di acido acetico ed acqua sottraendo così sia il calore di reazione e la totalità dell'acqua formata nell'ossidazione parziale del paraxilene ad acido tereftalico. Questa corrente viene inviata al condensatore E, che separa una fase liquida di acido acetico acquoso dall'aria esaurita, che viene scaricata con la linea h e sottoposta ad opportune operazioni di abbattimento, non indicate in figura, per renderla scaricabile a norma all'atmosfera.

La soluzione acqua/acido acetico viene inviata

con la linea i all'impianto di separazione F nel quale si separa l'acqua, prodotta nella reazione e da smaltire, dall'acido acetico che deve essere disidratato e riciclato. A seconda del procedimento di ossidazione condotto nel reattore A la corrente della linea i alimentata alla unità di disidratazione F ha un tenore di acqua dal 7 al 30% in peso.

L'impianto di separazione F ha il compito di separare la quantità di acqua prodotta in reazione nell'unità A, scaricandola con un tenore di acido acetico molto basso, tipicamente minore di 2000 ppm, per contenere il costo di reintegro di quest'ultimo. L'acqua depurata viene inviata con la linea l al trattamento finale di disinquinamento, non indicato in figura. Il tenore ammesso di acqua nell'acido acetico di riciclo dall'unità F al reattore A con la linea d non deve superare il 2-4% in peso.

La presente invenzione riguarda specificamente la sezione F di separazione dell'acqua sottoprodotta e di riciclo dell'acido acetico, lavorando la corrente della linea i dello schema di figura 1 e restituendo l'acido acetico disidratato fino al 2-4% con la linea d.

Alla sezione di ricupero dell'acido acetico e di separazione dell'acqua sottoprodotta perviene pertan-

to una rilevante corrente di acido acetico acquoso, per una portata dell'ordine delle centinaia di metri cubi al giorno, con un tenore di acqua dal 7 al 30% in peso, più spesso attorno al 10%. La separazione dell'acido acetico dall'acqua di reazione risulta intrinsecamente assai onerosa per i motivi qui sotto esposti.

Le caratteristiche termodinamiche del sistema binario acqua/acido acetico relative al loro equilibrio liquido-vapore sono tali da richiedere elevati consumi di calore e di refrigerazione per separare per distillazione le due sostanze con un accettabile grado di purezza. Se si considera l'andamento della curva di equilibrio liquido vapore di tale sistema binario il valore della loro volatilità relativa ha un andamento assai sfavorevole. Come è noto, la volatilità relativa esprime la facilità, o la difficoltà, della separazione di due sostanze per distillazione: dati due composti di indice 1 e 2, la volatilità relativa  $\alpha_{12}$  esprime il rapporto  $y_1 x_2 / x_1 y_2$  dove:

- $y_1$  è la concentrazione molare di 1 in fase vapore
- $x_2$  è la concentrazione di 2 in fase liquida
- $x_1$  è la concentrazione di 1 in fase liquida
- $y_2$  è la concentrazione molare di 2 in fase vapore

Esprimendo con  $\alpha_{12}$  la volatilità dell'acqua (suffisso



1) rispetto all'acido acetico (suffisso 2), alle condizioni di pressione circa atmosferica alle quali normalmente si opera, si riscontra che il valore di  $\alpha_{12}$  ha valore attorno a 2 per basse concentrazioni di acqua, scende poi a  $1,6 \div 1,7$  per l'intervallo che arriva al 94-95% molare di acqua, e tende poi all'unità per concentrazione prossime al 100% di acqua. Con tali andamenti della volatilità relativa risulta relativamente facile ottenere al fondo della colonna di rettifica acido acetico ad un grado di purezza accettabile per il riciclo allo stadio di ossidazione del paraxilene. Risulta invece estremamente oneroso ottenere alla testa della colonna di rettifica acqua con un contenuto di acido acetico che corrisponde alle specifiche ambientali in vigore e comunque, per l'economia del processo, occorre limitare il più possibile il reintegro dell'acido acetico dovuto alle sue perdite nell'acqua di risulta. Inoltre la presenza di ione acetico nelle acque di risulta richiede costose purificazioni prima della loro restituzione all'ambiente.

Per entrambi i motivi la separazione dell'acqua per rettifica della soluzione acido acetico - acqua deve essere assai spinta, richiedendo pertanto un grande numero di stadi di separazione, ovvero di

piatti "equivalenti" di colonna, ed un elevato ri-flusso in testa con la conseguenza di richiedere grandi consumi di vapore nel ribollitore di fondo e di refrigerazione nel condensatore di testa. Tale situazione ha indotto la ricerca di processi di separazione più sofisticati rispetto alla convenzionale distillazione, per contenerne i consumi energetici.

Una delle tecniche alternative di trattamento proposte nello stato della tecnica è la distillazione azeotropica, utilizzando ad esempio l'acetato di isobutile quale terzo componente. Un'altra tecnica proposta è stata l'estrazione liquido-liquido che utilizza un solvente scarsamente miscibile con l'acqua. Questa tecnologia può ottenere acqua depurata dall'acido acetico, ma incontra notevoli difficoltà ad ottenere dall'altra parte un acido acetico con basso contenuto di acqua, direttamente riciclabile alla reazione. Secondo la tecnica nota, si deve pertanto ricorrere a solventi costosi e sofisticati come i derivati alchidici della fosfina ossidata per il recupero dalle acque dell'ultima parte di acido acetico, se si vuole avere anche dall'altra parte l'acido acetico a norma.

Queste tecnologie alternative di trattamento della miscela acqua - acido acetico raggiungono lo

scopo di contenere i consumi energetici, ma introducono altri problemi dovuti alle loro complicazioni e costi non trascurabili. Il solvente estrattivo è costoso e in genere inquinante come e più dell'acido acetico: esso pertanto deve essere recuperato da tutte le correnti liquide e gassose che escono dall'impianto o che vengono riciclate in reazione. L'impianto viene pertanto notevolmente aumentato come investimento e costi di esercizio, energia e mano d'opera, nonché di reintegro del solvente perso o degradato.

Scopo della presente invenzione è quello di realizzare un procedimento di trattamento della miscela acido acetico - acqua che ricuperi l'acido acetico con elevato rendimento e con un grado di purezza adatto al suo riciclo allo stadio di ossidazione e che ne separi l'acqua sottoprodotta ad elevata purezza, evitando gli inconvenienti dei sistemi disponibili nella tecnica nota.

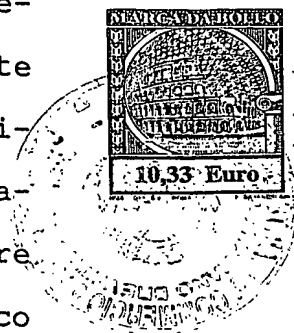
Questo scopo secondo la presente invenzione viene raggiunto con il procedimento secondo la definizione più generale della rivendicazione 1 e per le realizzazioni preferite o possibili varianti definite nelle rivendicazioni dipendenti.

Le caratteristiche ed i vantaggi del procedimen-

to di separazione dell'acqua dall'acido acetico secondo la presente invenzione risultano maggiormente evidenti dalla sua descrizione che segue, esemplificativa e non limitativa, riferita alla sua applicazione alla ossidazione del paraxilene per produrre acido tereftalico, che ne rappresenta un caso tipico e industrialmente significativo.

In figura 1 è illustrato lo schema generale a blocchi del processo complessivo. Nelle figure 2 e 3 vengono illustrate due realizzazioni del procedimento secondo l'invenzione nella sezione di recupero dell'acido acetico e di separazione dell'acqua sottoprodotta dalla rilevante corrente di acido acetico acquoso che perviene dalle unità di reazione a monte come illustrate in precedenza con riferimento alla figura 1.

Nella realizzazione esemplificativa della figura 2, la separazione dell'acqua dall'acido acetico viene eseguita in una unica colonna di distillazione D, ottenendo acqua ed acido acetico rigenerato alle condizioni compatibili con le esigenze del processo e di specifiche ambientali. Con la linea 1 si introduce in colonna l'acido acetico acquoso proveniente dallo stadio di ossidazione. La linea 1 coincide con la linea i dello schema a blocchi di figura 1. Con la cor-



rente di fondo della linea 2, si ottiene l'acido acetico unitamente al solvente estrattivo alimentato nella parte superiore della colonna D. Il solvente estrattivo consiste tipicamente nello stesso idrocarburo da alimentare come materia prima alla reazione di ossidazione, nella fattispecie nel paraxilene. La corrente della linea 2 può pertanto essere direttamente alimentata alla reazione di ossidazione. La linea 2 coincide con la linea d dello schema a blocchi di figura 1.

Dalla testa della colonna D con la linea 3 viene prelevato il prodotto di testa costituito dai vapori di composizione corrispondente all'azeotropo eterogeneo acqua/idrocarburo (nella fattispecie esemplificativa acqua/paraxilene) che condensati nel condensatore C e smiscelati nel recipiente V si separano nelle due fasi liquide caratterizzanti l'azeotropo. La fase organica viene prelevata con la linea 4 e rifluita totalmente in colonna D, la fase acquosa più pesante viene scaricata con la linea 5 e può in alternativa essere inviata nella sua totalità al trattamento acque con la linea 6 oppure parzialmente rifluita in colonna con la linea 7 unitamente alla corrente della linea 4 per un migliore abbattimento dell'acido acetico.



L'idrocarburo da ossidare (nella fattispecie esemplificativa il paraxilene), e da alimentare poi alla reazione unitamente all'acido acetico del fondo colonna, viene alimentato in testa alla colonna o separatamente con la linea 9 oppure, con la linea 8, insieme al riflusso della linea 4 che confluisce in essa. La corrente fresca di alimentazione del paraxilene nella colonna D è compatibile con il bilancio materiale del reattore di ossidazione, vale a dire che la quantità di paraxilene necessaria come solvente estrattivo per la separazione tra acqua ed acido acetico risulta inferiore alla quantità di paraxilene corrispondente alla capacità di ossidazione dell'impianto. Il paraxilene fresco che viene alimentato nella sezione di separazione prima di essere utilizzato nella reazione di ossidazione può essere la totalità del paraxilene fresco oppure solamente una parte di esso, indicativamente dal 40% al 100%, mentre il resto al 100% può venire introdotto direttamente allo stadio di reazione.

Secondo una variante realizzativa del procedimento secondo lo schema illustrato in figura 2, la corrente di riflusso in testa alla colonna D con la linea 4 viene alimentata alcuni piatti più in basso rispetto all'entrata dell'idrocarburo fresco della

linea 9, con la linea 4' indicata a tratteggio.

Nella realizzazione esemplificativa della figura 3, la separazione dell'acqua dall'acido acetico viene eseguita in sistema a doppia colonna di distillazione ottenendo, oltre all'acido acetico da riciclare al reattore di ossidazione, acqua ad un grado di purezza superiore a quella ottenibile secondo lo schema di figura 2 e quindi avvantaggiando l'economia del successivo trattamento disinquinante. Analogamente allo schema di trattamento di figura 2 l'acido acetico da riciclare alla reazione di ossidazione viene ottenuto dal fondo della colonna D, unitamente al paraxilene da ossidare che è stato utilizzato come solvente estrattivo. Nel tronco superiore della colonna D avviene il completo ricupero dell'acido acetico per effetto dei riflussi di ritorno con le linee 14 e 18.

Il contenuto di idrocarburo, nella fattispecie di paraxilene, delle correnti delle linee 14 e 18 risulta tale che con la corrente uscente dal fondo della colonna D con la linea 12 esca il quantitativo congruente con quello richiesto dal reattore di ossidazione. Questo viene ottenuto in funzione del modo di condurre l'operazione di strippaggio nella colonna S. La linea 12 coincide con la linea d dello schema a blocchi di figura 1. Al contrario di quanto avviene

nello schema di figura 2, il prodotto di testa della colonna D non è costituito da acqua direttamente inviabile ad un trattamento acque di tipo convenzionale. I vapori uscenti con la linea 13 presentano ancora un contenuto di acido acetico non accettabile, tale da richiedere uno stadio successivo di strippaggio nella colonna S. I vapori della linea 13 che escono dal piatto di testa della colonna D contengono acqua, acido acetico e idrocarburo (paraxilene) con una composizione tale che, una volta condensati nel condensatore C1, danno luogo a due fasi liquide che vengono smiscelate nel recipiente V1. La fase organica viene interamente impiegata come riflusso alla colonna D con la linea 14. La fase acquosa contenente tutta l'acqua da separare, insieme a sostanziali quantità di acido acetico, viene ottenuta dal fondo dello smiscelatore ed inviata con la linea 15 allo strippaggio nella colonna S.

Nella colonna S la depurazione della corrente della linea 15 avviene per strippaggio dall'acqua dell'acido acetico in presenza dell'idrocarburo da ossidare che agisce come solvente azeotropico, nella fattispecie il paraxilene. L'acqua depurata esce con la linea 19 dal fondo della colonna S, alla quale l'idrocarburo viene immesso o in fase liquida con la



linea 20 in testa alla colonna, oppure in fase vapore con la linea 21 indicata a tratteggio nel tronco inferiore della colonna S. Una parte dell'idrocarburo può anche essere introdotto nel ciclo, analogamente al caso precedente, con la linea 22 insieme alla corrente di riflusso organico della linea 14. L'idrocarburo funge da "entrainer" ovvero da trasciatore dell'acido acetico in testa alla colonna. La linea 19 coincide con la linea 1 dello schema a blocchi di figura 1.

I vapori che fuoriescono dal piatto di testa della colonna S con la linea 16 vengono condensati nel condensatore C2 e smiscelati nel recipiente V2, dando ancora luogo a due fasi liquide. La fase organica viene interamente impiegata come riflusso alla colonna D con la linea 18, in uno o più punti del suo tronco superiore. Essa contiene praticamente tutto l'idrocarburo introdotto nella colonna S e praticamente tutto l'acido acetico che arriva dalla linea 15 consentendo sostanzialmente la sua rimozione totale dall'acqua ed il suo completo recupero. La fase acquosa viene completamente rifluita con la linea 17 in testa alla colonna S.

#### ESEMPIO 1.

Operando con lo schema di figura 2, con una sola

colonna D di distillazione azeotropica, 1000 kg/h di acido acetico acquoso, con un contenuto di acqua del 20% in peso sono alimentati in continuo alla colonna D, operante a pressione atmosferica e dotata di 40 piatti a campanelle. L'alimentazione è effettuata al 30° piatto a partire dalla testa della colonna. Sul piatto di testa vengono introdotti 400 kg/h di paraxilolo. I vapori di testa vengono condensati per refrigerazione con acqua e le due fasi liquide risultanti vengono raccolte e separate in un separatore a gravità.

La fase organica è totalmente reintrodotta sul terzo piatto del tronco di testa, mentre la fase acquosa viene estratta dal ciclo come prodotto di testa: essa è costituita da acqua con un tenore di 2060 ppm di acido acetico e con 945 ppm di paraxilene. Questi tenori richiedono comunque trattamento disinquinante, ad esempio di tipo biologico. Il prodotto del fondo della colonna è costituito da una corrente di acido acetico con un tenore dell'1.52% in peso di acqua e 32.83% in peso di paraxilene: esso è direttamente alimentabile al reattore di ossidazione. La temperatura di testa è mantenuta a 92.5°C e a fondo colonna si hanno 130°C.

#### ESEMPIO 2

Operando con lo schema di figura 3, con due colonne di distillazione, si alimentano 1000 kg/h di acido acetico acquoso, con un contenuto di acqua del 20% in peso e 300 kg/h di paraxilene.

L'acido acetico acquoso viene alimentato al 10° piatto della colonna D dotata di 20 piatti a campanelle. Nella stessa colonna vengono alimentate la fase organica liquida della linea 14, separata in V1 e rifluita sul piatto di testa, e la fase organica liquida della linea 18, separata in V2 e rifluita sul terzo piatto a partire dalla testa. Il prodotto di fondo della colonna D è scaricato con linea 12 e contiene praticamente tutti gli 800 kg/h di acido acetico alimentati alla prima colonna D e i 300 kg/h di paraxilene alimentati alla seconda colonna S. Il tenore di acqua nella corrente 12 è di 1.67% in peso ed è pertanto alimentabile direttamente alla reazione di ossidazione.

La fase liquida che si separa in V1 è alimentata alla seconda colonna S, in cui avviene la depurazione e separazione dell'acqua. Essa è dotata di 25 piatti a campanelle: la fase acquosa è introdotta al decimo piatto dalla testa, mentre al decimo piatto contato dal fondo vengono introdotti 300 kg/h di paraxilene sotto forma di vapore saturo. Dal separatore V2 si

ottengono una fase organica rifluita al terzo piatto della colonna D ed una fase acquosa rifluita in testa alla colonna S.

Il prodotto di fondo scaricato dalla colonna S con la linea 19 è costituito da acqua pressochè pura con un tenore inferiore a 50 ppm di acido acetico e a 10 ppm di paraxilene.

Il procedimento di separazione dell'acqua dall'acido acetico secondo la presente invenzione consente notevoli vantaggi rispetto ai procedimenti della tecnica nota sia per quanto attiene alla complessità e all'investimento dell'impianto che ai suoi costi energetici. Tali vantaggi sono fondamentalmente dovuti al fatto che il procedimento secondo l'invenzione non introduce nel processo di separazione alcun componente estraneo al processo di ossidazione: il solvente estrattivo è costituito dalla stessa materia prima alimentata all'ossidazione.

Nel processo di ossidazione che produce l'acido tereftalico partendo dal paraxilene proprio il paraxilene viene utilizzato come solvente estrattivo nella separazione dell'acqua dall'acido acetico. Lo stesso vale per il processo relativo all'acido isoftalico dove si impiega come solvente estrattivo il metaxilene, e così via.



Questo comporta notevoli vantaggi. In primo luogo, la presenza di un idrocarburo molto più affine all'acido acetico che all'acqua provoca un aumento notevole della volatilità  $\alpha_{12}$  dell'acqua rispetto all'acido acetico. L'acido acetico e gli idrocarburi aromatici in questione sono perfettamente miscibili in tutte le proporzioni, mentre l'acqua e gli idrocarburi hanno una limitatissima solubilità reciproca. Essi formano azeotropi di minima eterogenei dove il valore  $\alpha_{12}$  raggiunge valori dell'ordine delle decine di unità. Anche nelle condizioni del fondo della colonna D la presenza dell'idrocarburo - paraxilene, ortoxilene, metaxilene e così via - il valore di  $\alpha_{12}$  viene più che raddoppiato, rispetto al sistema acido acetico/acqua puro. L'acido acetico riciclato presenta quindi un minor tenore d'acqua a pari condizioni. A parità di acqua residua nell'acido acetico uscente dalla colonna D e riciclato al reattore di ossidazione, si ha invece un risparmio energetico, sia di calore al ribollitore che di mezzi refrigeranti al condensatore, accompagnato da un minore investimento complessivo.

Si evitano inoltre tutti i problemi relativi all'inquinamento, al recupero, alle perdite ed al reintegro delle sostanze estranee che venissero utiliz-



zate come agenti estrattivi.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

## RIVENDICAZIONI

1. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici, come orto-, meta- e paraxilene, pseudocumene, mesitilene e loro omologhi, per produrre i corrispondenti acidi ed anidridi, rispettivamente come l'acido ortoftalico, isoftalico e tereftalico, anidride trimellitica, acido trimesico e loro omologhi, per ossidazione catalitica con acido acetico come mezzo di reazione, caratterizzato dal fatto che l'acqua che costituisce il sottoprodotto della reazione di ossidazione viene separata dall'acido acetico, che la contiene nell'effluente prodotto dalla reazione, mediante distillazione azeotropica/estrattiva, utilizzando come solvente estrattivo modificatore della volatilità relativa dei detti componenti lo stesso idrocarburo aromatico che viene alimentato alla reazione di ossidazione, ottenendo come corrente di fondo della distillazione l'acido acetico da riciclare alla reazione unitamente al solvente estrattivo.

2. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo che viene alimentato nella sezione di separazione dell'acqua dall'acido acetico costituisce una parte dell'idrocarburo comples-

sivamente alimentato all'impianto di ossidazione.

3. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 2, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo che viene alimentato nella sezione di separazione dell'acqua dall'acido acetico costituisce il 40-100% dell'idrocarburo complessivamente alimentato all'impianto di ossidazione.

4. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che l'acqua di reazione viene separata come prodotto di testa dall'acido acetico in una colonna (D), nella quale viene introdotto come solvente azeotropico/estrattivo con la linea (9) l'idrocarburo da alimentare alla reazione di ossidazione nella sua parte superiore, ottenendo dalla testa della colonna (D) con la linea (3) vapori di azeotropo acqua/idrocarburo dei quali, una volta condensati nel condensatore (C) e smiscelati nel recipiente (V), la fase organica viene rifluita totalmente in colonna (D) con la linea (4), la fase acquosa più pesante viene scaricata con la linea (5), la corrente di fondo della colonna (D) scaricata con la linea (2) contenendo l'acido acetico unitamente al solvente azeotropico/estrattivo alimentato nella parte superiore della colonna (D).



5. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la fase acquosa della linea (5) viene parzialmente rifluita in colonna (D) con la linea (7).

6. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che la corrente di riflusso in testa alla colonna (D) viene alimentata alcuni piatti più in basso rispetto all'entrata dell'idrocarburo fresco della linea (9) con la linea (4').

7. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo costituente il solvente azeotropico/estrattivo viene alimentato alla colonna (D) con la linea (8) insieme al riflusso della linea (4) confluendo con essa.

8. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che la separazione dell'acqua dall'acido acetico viene eseguita in un sistema a doppia colonna di distillazione dove l'acido acetico da riciclare alla reazione di ossidazione viene ottenuto dal fondo della colonna (D), unitamente all'idrocarburo da ossidare che è stato utilizzato come solvente azeotro-

pico/estrattivo e che viene introdotto nella colonna (D) con le linee 14 e 18; che i vapori uscenti di testa dalla colonna (D) una volta condensati nel condensatore (C1) e smiscelati nel recipiente (V1), danno luogo a una fase organica rifluita alla colonna (D) e una fase acquosa alimentata con la linea (15) allo strippaggio nella colonna (S), nella quale si conduce lo strippaggio dell'acido acetico in presenza dell'idrocarburo da ossidare che agisce come solvente azeotropico, ottenendo l'acqua depurata con la linea (19) dal fondo della colonna (S); che i vapori uscenti dalla testa della colonna (S), una volta condensati e smiscelati tra loro, danno luogo ad una fase organica impiegata come riflusso alla colonna (D) con la linea (18) nel suo tronco superiore e ad una fase acquosa rifluita in testa alla colonna (S) con la linea (17).

9. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che la fase organica rifluita con la linea (18) alla colonna (D) viene introdotta in più punti del suo tronco superiore.

10. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo viene immesso nella

colonna (S) in fase liquida con la linea 20 in testa alla colonna.

11. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che l'idrocarburo viene immesso nella colonna (S) in fase vapore con la linea (21) nel tronco inferiore della colonna (S).

12. Procedimento di ossidazione degli idrocarburi aromatici secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto che parte dell'idrocarburo viene immessa nella corrente della linea (14) che rifluisce dal separatore (V1) alla colonna (D).

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

GF

I MANDATA

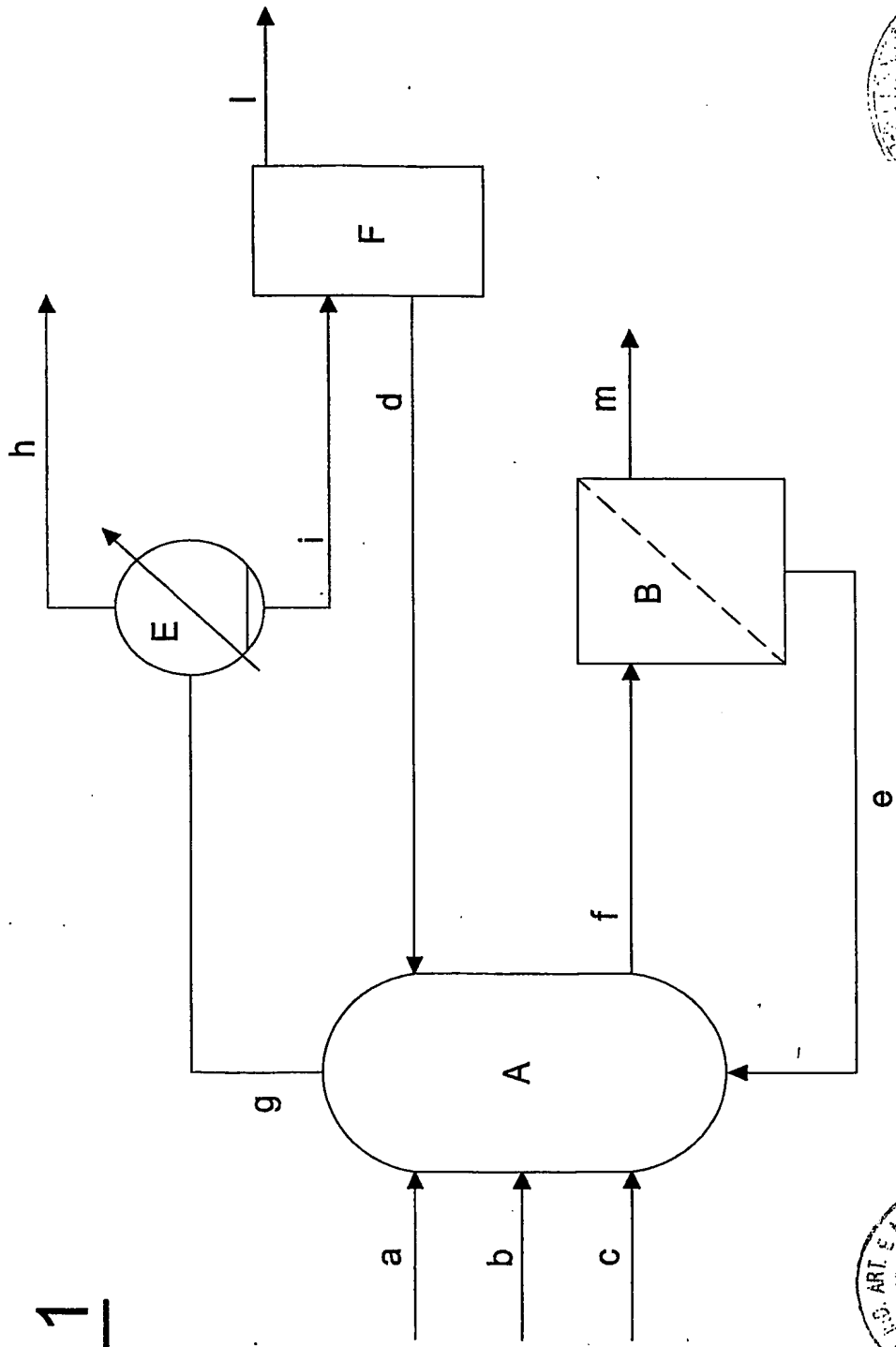
(firma)

*[Handwritten signature]*

(per sé e per gli altri)



Fig. 1



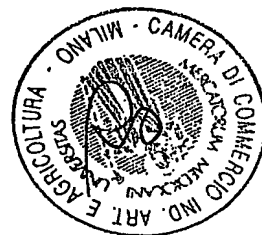
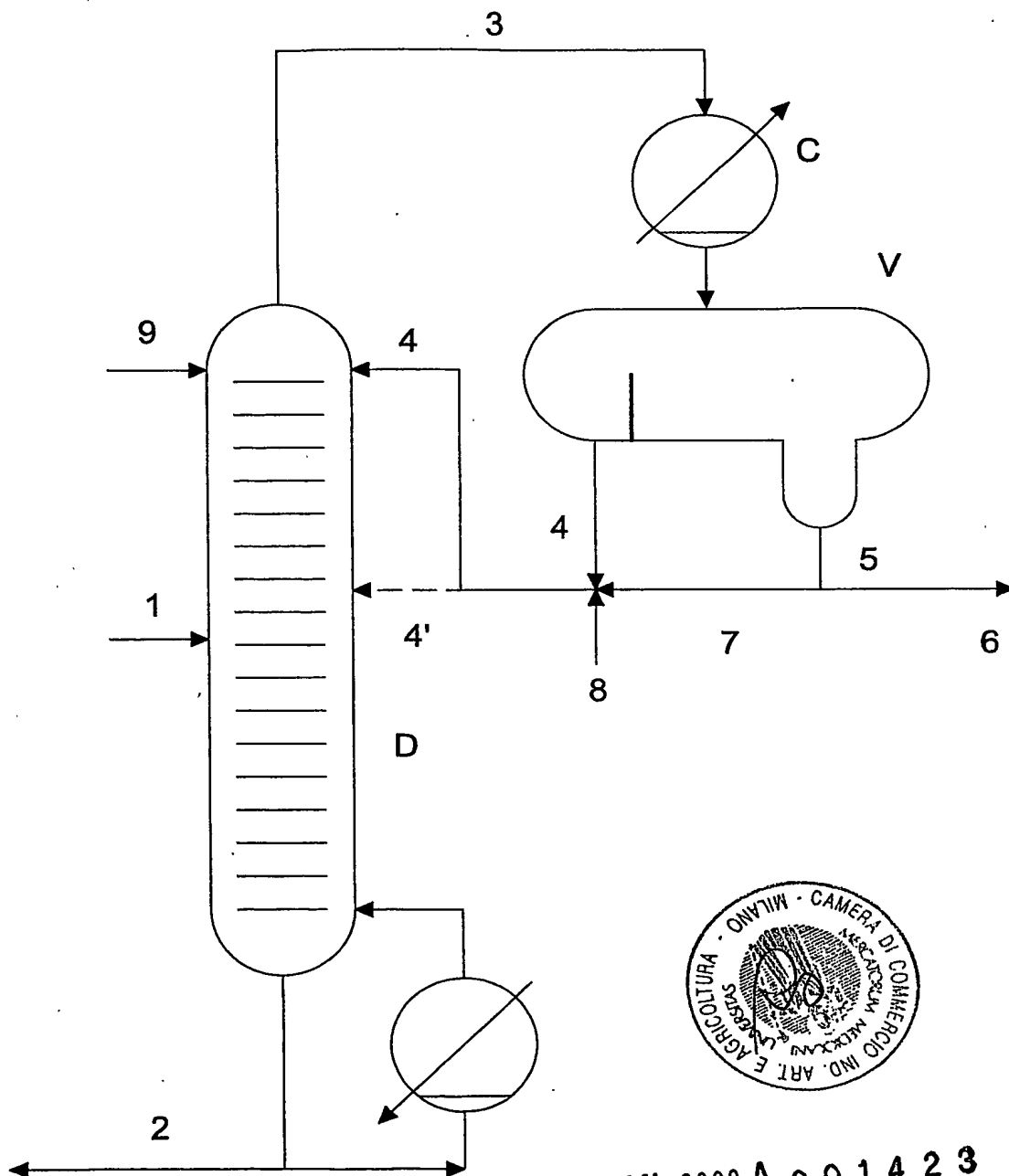
MI 2002 A 0 0 1 4 2 3

I MANDATARI:

(firma)

*Wendolheid*  
(per sè e per gli altri)



Fig. 2

MI 2002 A 001423

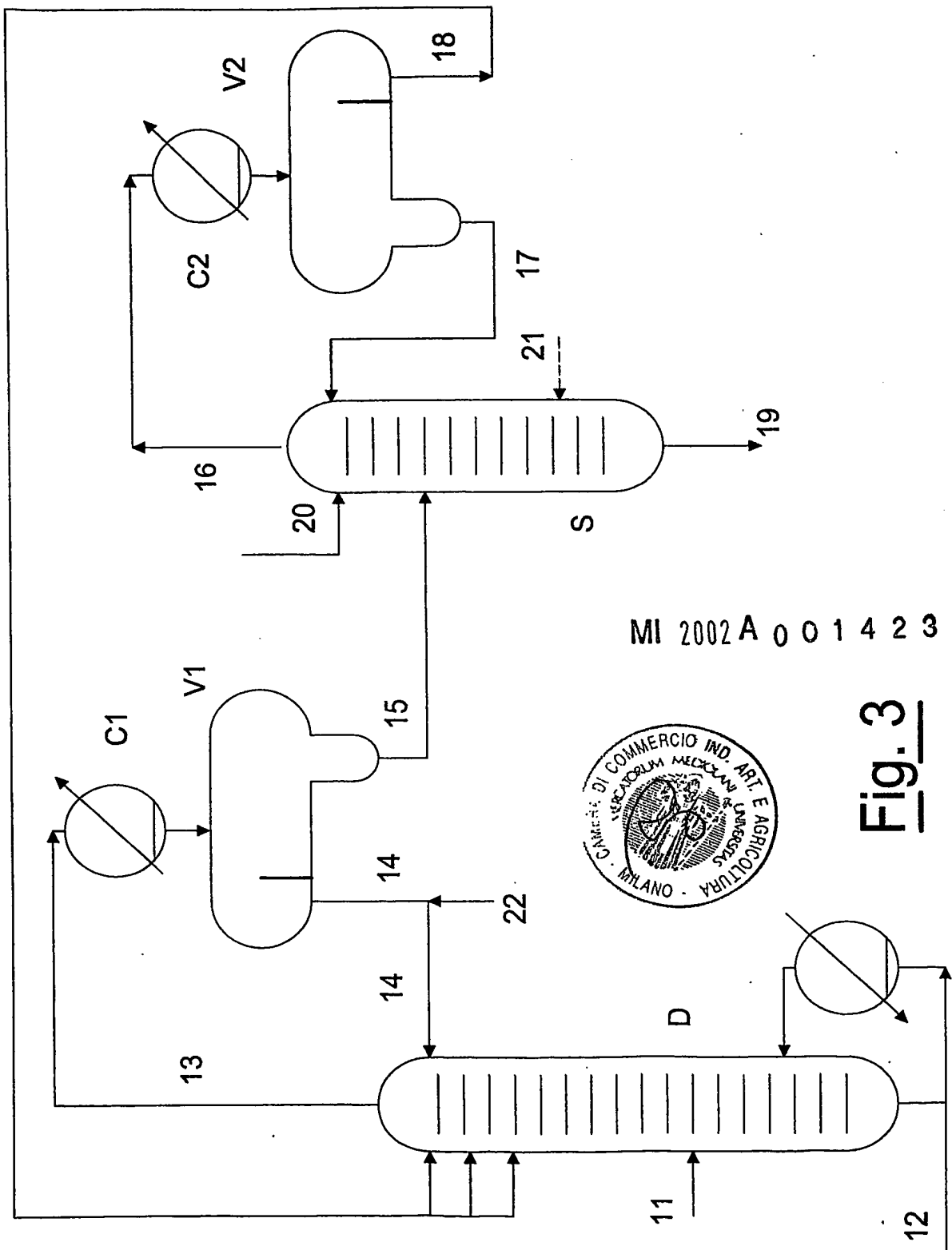
I MANDATI

(firma)

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Wardlell".

(per sé e per gli altri)





MI 2002 A 0 0 1 4 2 3



Fig. 3

*Meredolillo*